

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012765592    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-571720/199948  
XRAM Acc No: C99-166795  
XRPX Acc No: N99-421333

**Water-based magenta ink composition for ink jet recording with specific ink jet printer (claimed), with storability and color tone to give prints having high fastness to light and water**

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK )  
Inventor: AKATANI Y; FUJII K; MATSUMOTO H; SHIRASAKI Y  
Number of Countries: 024    Number of Patents: 003  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>WO 9946341</u>	A1	19990916	WO 99JP1050	A	19990304	199948    B
JP 2000169776	A	20000620	JP 9943450	A	19990222	200036
<u>EP 1063268</u>	A1	20001227	EP 99907864	A	19990304	200102
			WO 99JP1050	A	19990304	

Priority Applications (No Type Date): JP 98272373 A 19980928; JP 9875109 A 19980310

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9946341	A1	J	26 C09D-011/00	
Designated States (National): CA CN KR US				
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE				
JP 2000169776	A		9 C09D-011/00	
EP 1063268	A1	E	C09D-011/00	Based on patent WO 9946341
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI				

Abstract (Basic): WO 9946341 A1

NOVELTY - A water-based magenta ink composition contains a colorant of a disulfonic acid of a compound of formula (I) or its salt.

DETAILED DESCRIPTION - A water-based magenta ink composition contains a colorant of a disulfonic acid of a compound of formula (I) or its salt. INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(i) an inkjet recording method with use of the ink composition by jetting it as ink drops corresponding the recording signal onto the recording material, and optionally with a cyan ink of water-based metal phthalocyanine pigment-containing aqueous ink composition as well;

(ii) an inkjet printer with containers for the magenta ink composition and metal phthalocyanine pigment-containing ink composition;

(iii) a colorant for the water-based magenta ink containing not less than 90% disulfonic acid of formula (II) or its salt (based on are ratio in HPLC), not more than 5% (HPLC area ratio) monosulfonic acid compound (monosulfonic acid) of the compound of formula (I), and not more than 1 wt.% inorganic salt; and

(iv) a process for making the disulfonic acid (II) or its salt by sulfonation of an anthrapyridone compound of formula (I) with fuming sulfuric acid, followed by precipitating the salt by the conventional method and treating the wet cake with an aqueous lower alcohol.

USE - The water-based magenta ink composition is for inkjet recording, particularly with the specified inkjet printer (claimed).

ADVANTAGE - Such composition has storage stability, without forming precipitate by crystallization nor physical changes such as viscosity, surface tension and color alteration with time, superior color tone including hue and brightness. The inkjet-printed material has high fastness to light and water. Furthermore, the magenta dye is an anthrapyridone compound which is highly safe to the body and contains less monosulfonic acids and inorganic metal salts.

pp; 26 DwgNo 0/1

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - In the colorant component, the content of disulfonic acid of compound (I) is not less than 85%

(based on area ratio in HPLC), and that of monosulfonic acid of (I) is not more than 10% (HPLC are ratio). The disulfonic acid compound is a compound of formula (II) or its salt. (I) Such composition may contain water and organic solvent, and the amount of inorganic salts in the colorant is not more than 10%.

IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Ink Composition: This ink composition is particularly for inkjet recording.

Preferred Recording Method: The material for recording can be a polyamide material, and after applying the ink composition, such material can be heat-treated, or it can be a sheet for information transmission which is especially a surface-treated sheet.

Title Terms: WATER; BASED; MAGENTA; INK; COMPOSITION; INK; JET; RECORD; SPECIFIC; INK; JET; PRINT; CLAIM; STORAGE; TONE; PRINT; HIGH; FAST; LIGHT ; WATER

Derwent Class: E23; G02; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41M-005/00;

C07D-221/18; C09B-005/14; C09B-067/44

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E25-E01; G02-A04B; G05-F03

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02; T04-G02C

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* D013 D021 D023 E310 G010 G013 G015 G100 H1 H102 H141 H5 H541 H8 J5  
J521 J581 K0 K4 K431 K432 K499 L9 L941 M1 M122 M123 M129 M131 M141  
M143 M210 M215 M233 M240 M281 M320 M412 M511 M520 M533 M540 M781  
M904 M905 Q332 Q338 W003 W020 W032 W321 W336 W524 W543 RA0QQN-K  
RA0QQN-U 05168

\*02\* D013 D021 D023 E310 G010 G011 G012 G013 G015 G019 G100 H1 H102 H141  
H5 H541 H8 J5 J521 J581 K0 K4 K431 K499 L9 L941 M1 M122 M123 M129  
M131 M141 M143 M210 M215 M233 M240 M281 M320 M412 M511 M520 M533  
M540 M630 M781 M904 M905 Q332 Q338 W003 W020 W032 W321 W336 W524  
W543 0007-52801-K 0007-52801-U 05168

Ring Index Numbers: ; 05168; 05168

Specific Compound Numbers: RA0QQN-K; RA0QQN-U

Generic Compound Numbers: 0007-52801-K; 0007-52801-U

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 235549-0-0-0-CL 235549-0-0-0-USE 0007-52801-CL 0007-52801-USE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169776

(P2000-169776A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			B 4 C 0 3 4
		C 0 9 B 5/14	4 J 0 3 9
C 0 9 B 5/14		67/44	A
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-43450

(22) 出願日 平成11年2月22日 (1999.2.22)

(31) 優先権主張番号 特願平10-75109

(32) 優先日 平成10年3月10日 (1998.3.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-272373

(32) 優先日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 松本 弘之

埼玉県大宮市日進町3-99-1-106

(72) 発明者 白崎 康夫

埼玉県大宮市南中野61-7

(72) 発明者 藤井 勝典

埼玉県川口市江戸袋1-17-41-1104

(72) 発明者 赤谷 宜樹

大阪府豊川市三井が丘1-13-1-123

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性マゼンタインク組成物及びインクジェット記録方法

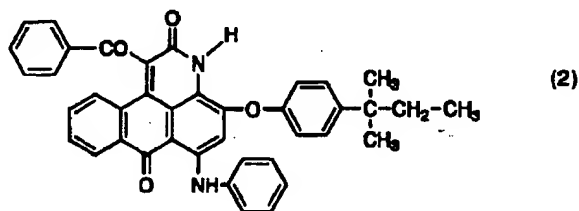
(57) 【要約】

水性インク組成物の提供。

【課題】 インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光及び耐水堅牢度が強いマゼンタの

【解決手段】 色素成分として、式(2)

【化1】



で表される化合物のジスルホン酸体又はその塩を含むこ

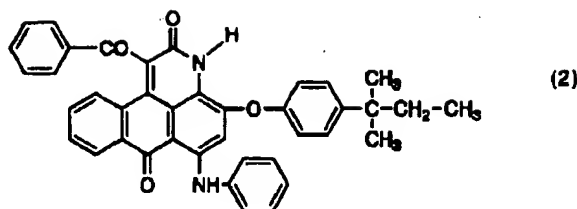
とを特徴とする水性マゼンタインク組成物。

【特許請求の範囲】

\* 【化1】

【請求項1】色素成分として、式(2)

\*



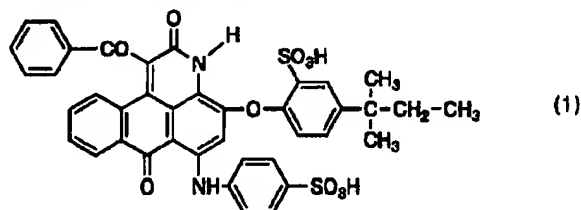
で表される化合物のジスルホン酸体又はその塩を含むことを特徴とする水性マゼンタインク組成物。

【請求項2】色素成分中の、請求項1に記載の式(2)で表される化合物のジスルホン酸体の含有量が85%以上(HPLCによる面積比)であり、請求項1に記載の式※

※(2)で表される化合物のモノスルホン酸体の含有量が10%以下(HPLCによる面積比)である請求項1に記載の水性マゼンタインク組成物。

【請求項3】ジスルホン酸体が、式(1)

【化2】



で表される化合物またはその塩である請求項1又は2に記載の水性マゼンタインク組成物。

【請求項4】水及び有機溶剤を含有する請求項1ないし3のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物。

【請求項5】無機塩の含有量が1重量%以下である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物。

【請求項6】インクジェット記録用である請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物。

【請求項7】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、マゼンタインクとして請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用し、シアンインクとして水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項9】被記録材がポリアミド繊維材料であり、且つインク組成物を付与した後に該繊維材料を熱処理することを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】被記録材が情報伝達用シートである請求項8に記載のインクジェット記録方法。

★【請求項11】情報伝達用シートが表面処理されたシートである請求項10に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物含有容器及び水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物含有容器を有するインクジェットプリンター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク組成物に関し、更に詳しくは、色素成分として、色出し範囲が広く、色調、耐光性及び耐水性に優れたアントラピリドン系化合物またはその塩を含有するインクジェット記録用水溶性マゼンタインク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンターによる記録方法としてはインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着させ記録を行うものである。インクジェットプリンターによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく、またプリンターの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンターにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック

★50 (K)の4色のインクによる減法混色で表現される。C

RTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を、できるだけ忠実に、減法混色画像により再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素にはできるだけYMCそれぞれの標準（（社団法人）日本印刷産業機械工業会発行の「Japan Color」）に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。本発明はこのうちマゼンタのインクに関するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】インクジェットプリンターの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンターまで拡大されており、耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性については、無機微粒子でないカチオン系ポリマー、多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックスなどのインク中の色素を吸着し得る無機又は有機の微粒子をPVA樹脂などととも紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良され、既にインクジェットプリント用の各種コート紙が市販されている。しかし、必ずしも満足な耐水性は得られない場合も多い。また、耐光性については大幅に改良させる技術は確立されておらず、特にYMCの4原色のうちマゼンタの色素はもともと耐光性が弱いものが多く、その改良が重要な課題となっている。

【0004】インクジェット記録用水溶性インクに用いられるマゼンタの色素骨格としては、特開昭54-89811、特開平8-60053及び同8-143798等に見られるキサンテン \*

\*系と、特開昭61-62562、同62-156168、特開平3-203970、特開平7-157698及び特公平7-78190等に見られるH酸を用いたアゾ系が代表的である。しかしキサンテン系については色相及び鮮明性は非常に優れるが耐光性は非常に劣る。またH酸を用いたアゾ系については色相及び耐水性は良いものがあるが、耐光性及び鮮明性が劣る。特開平3-203970のようにこのタイプでは鮮明性及び耐光性の優れたマゼンタ染料も開発されているが、銅フタロシアニン系に代表されるシアン染料やイエロー染料など他の色相の染料に比べ耐光性は依然劣る水準である。

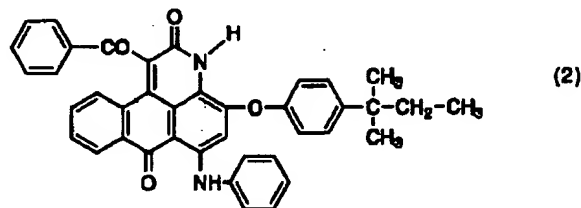
【0005】さらに、鮮明性及び耐光性の優れるマゼンタの色素骨格として、例えば特開昭57-195775、特開昭59-74173及び特開平2-16171等に見られるアントラヒリドン系のものが知られているが、色出し範囲の広さ、色相、鮮明性、耐光性、耐水性及び溶解安定性のすべてを満足するものは得られていない。本発明は、インクジェット記録に適する色出し範囲の広い色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光性、耐水性等の堅牢度が高いマゼンタの水溶性インク組成物を提供する事を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、（1）色素成分として、式（2）

【0007】

【化3】

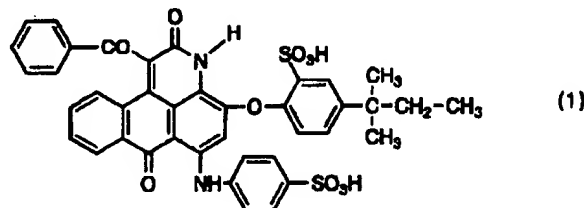


【0008】で表される化合物のジスルホン酸体又はその塩を含むことを特徴とする水性マゼンタインク組成物、（2）色素成分中の、（1）に記載の式（2）で表される化合物のジスルホン酸体の含有量が85%以上（高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による面積比）であり、（1）に記載の式（2）で表される化合物※

※のモノスルホン酸体の含有量が10%以下（HPLCによる面積比）である（1）に記載の水性マゼンタインク組成物、（3）ジスルホン酸体が、式（1）

【0009】

【化4】



【0010】で表される化合物（又はその塩、以下同 ★50★）である（1）又は（2）に記載の水性マゼンタイン

ク組成物、(4)水及び有機溶剤を含有する(1)ないし(3)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物、(5)無機塩の含有量が1重量%以下である

(1)ないし(4)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物、(6)インクジェット記録用である

(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物、(7)インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法

において、インクとして(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用すること

を特徴とするインクジェット記録方法、(8)インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、マゼンタインクとして

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用し、シアンインクとして水溶性金属

フタロシアニン色素を含有する水性シアンインキを使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

【0011】(9)被記録材がポリアミド基を含有する繊維材料であり、且つインク組成物を付与した後に該繊維材料を熱処理することを特徴とする(8)に記載のインクジェット記録方法、(10)被記録材が情報伝達用シートである(8)に記載のインクジェット記録方法、(11)情報伝達用シートが表面処理されたシートである(10)に記載のインクジェット記録方法、(12)

(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物含有容器及び水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物含有容器を有するインクジェットプリンター、に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の水性マゼンタインク組成物は、色素成分として、前記式(2)で表される化合物のジスルホン酸体又はその塩を含むことを特徴とする。

色素成分中の前記式(2)で表される化合物のジスルホン酸体の含有量は、HPLC(以下、下記の条件で測定。Column(カラム);Inertsil ODS-2(6.0 I.D. 150mm)、Mobile Phase(移動相);CH<sub>3</sub>CN/0.05wt%NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>=40/60(w/w)、Flow Rate(流速);0.8ml/min、Col. Temp.(温度);40℃、Detector(検出器);UV-254nm)による面積比で、85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは92%以上、特に好ましくは95%以上である。前記式(2)で表される化合物のジスルホン酸体は、具体的には例えば前記式(1)で表される。

【0013】本発明で使用する色素成分は、前記式(2)で表される化合物をスルホン化することにより得られるものなので、製造過程でそのジスルホン酸体の他に、モノスルホン酸体が混入してくるが、インク製造時の容易さ(例えば液注性)やインクの経時安定性、記録物の鮮明性等の点から、モノスルホン酸体の含有量が少ない方が好ましく、その含有量は、例えばHPLCに

よる面積比で、モノスルホン酸体が10%以下(0%も含む)、好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下程度である。本発明のインク組成物中に、式(2)の化合物が含有されないほうが良いことはもちろんである。

【0014】本発明で使用する色素成分は、例えば前記式(2)(式(2)の化合物はUSP2,644,821に記載されている。)で表される化合物を発煙硫酸を含む硫酸中でスルホン化することにより得られる。硫酸中の発煙硫酸の濃度は5~12重量%、好ましくは6~10重量%である。反応温度は通常0~60℃、好ましくは10~30℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常5分~20時間、好ましい態様においては30分~5時間である。このスルホン化は、HPLCによる面積比で、式(2)の化合物がなくなり、かつモノスルホン酸体が10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下となった時点を終点とする。反応終了後、反応液を水中に

あけ、塩析、濾過、乾燥することにより式(1)の化合物が得られる。

【0015】こうして得られる化合物は遊離酸の形で、あるいはその塩の形で存在する。本発明では、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルキルアミン塩、アルカノールアミン塩またはアンモニウム塩として使用できる。好ましい塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩があげられる。

【0016】本発明の水性インク組成物は、前記の色素成分を水又は水性溶媒(後記する有機溶剤を含有する水)に溶解したものである。インクのpHは6~11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンターで使用する場合、色素成分としては金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含有量として、水性インク組成物中に1重量%以下である。無機物の少ない本発明の色素成分を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する方法で脱塩処理すればよい。

【0017】本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製されるが、色素成分は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは1~10重量%、更に好ましくは2~8重量%程度含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤0~30重量%、インク調整剤0~5重量%含有していても良い。

【0018】水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルコール、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシベンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、エチレングリコール、1,2-又は1,3-アプロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC2～C6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ-又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサ-1,2,6-トリオール等のポリオール（トリオール）、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC1～C4アルキルエーテル、γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。

【0019】これらの有機溶剤は2種以上併用しても良い。これらの有機溶剤のうち、好ましいものとしては、例えば水とN-メチルピロリジン-2-オン、C2～C6アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール（好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール）、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0020】インク調製剤としては、例えば防腐防霉剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。防腐防霉剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化

物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがあげられる。

【0021】本発明のインク組成物は、蒸留水等不純物を含有しない水に、前記色素及び必要により、上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に前記色素を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。

【0022】本発明のインクジェット記録方法の被記録材としては例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）、光沢紙（フィルム）等と呼ばれ、例えばビクトリコ（旭硝子（株）製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート（いずれもキャノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ（株）製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（エアソン（株）製）、ピクタファイン（日立マクセル（株）製）等として市販されている。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

【0023】また繊維についてはナイロン、絹及びウール等のポリアミド繊維が好ましく、不織布や布状のものが好ましい。これらの繊維については、本発明のインク組成物を該繊維に付与した後、好ましくはインクジェット記録方法により付与した後、湿熱（例えば約80～120℃）あるいは乾熱（例えば約150～180℃）の固着工程を加えることで該繊維に色素を染着させることができ、鮮明性、耐光性及び耐洗濯性に優れた染色物を得ることができる。

【0024】本発明のインクジェット記録方法で、被記録材に記録するには、例えば上記の水性マゼンタインク組成物を含有する容器をインクジェットプリンターにセ

ットし、通常の方法で、被記録材に記録すればよい。インクジェットプリンターとしては、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンターや加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット方式のプリンター等があげられる。

【0025】本発明のインクジェット記録方法では、上記の水性マゼンタインク組成物はイエローインク組成物、シアンインク組成物、必要に応じ、ブラックインク組成物と併用される。シアンインク組成物として、水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物を使用する場合、上記の水性マゼンタインク組成物と併用することにより、両者の混色後の耐光性試験に於ける色調の変化が少なくなる。水溶性金属フタロシアニン色素における金属としては、例えば銅、ニッケル、アルミニウム等があげられるが、銅が好ましい。水溶性銅フタロシアニン色素としては、例えばC. I. ダイレクト・ブルー86、C. I. ダイレクト・ブルー87、C. I. ダイレクト・ブルー199、C. I. アシッド・ブルー249、C. I. リアクティブ・ブルー7、C. I. リアクティブ・ブルー15、C. I. リアクティブ・ブルー21、C. I. リアクティブ・ブルー71等があげられる。

【0026】水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物は、例えば上記の水性マゼンタインク組成物の製法に準じて製造され、容器に注入され、この容器を、上記の水性マゼンタインク組成物を含有する容器と同様に、インクジェットプリンターの所定位置にセットされて、使用される。

【0027】本発明の水性インク組成物は、鮮明で、前述のJapan colorに指定された色調で、彩度が高く、適度に青みを有する理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアンのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができ、かつ耐光性及び耐水性の優れた既存のイエロー、シアン、ブラックと共に用いることで耐光性及び耐水性に優れた記録物を得ることができる。

【0028】

【実施例】以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

【0029】合成例1

96%硫酸63.7部を反応器に仕込み、水冷下15~20℃で32.7%発煙硫酸65.9部を加えて7.9%発煙硫酸を調製する。次いで水冷下20℃以下にて前記式(2)の化合物20.4部を添加し、その後20~25℃の温度で3時間スルホン化反応を行う。氷水300部中に上記の反応液を加えて、攪拌下塩化ナトリウム20部を添加して1時間攪拌後、逕別し、10%塩化ナトリウム水溶液30部で洗浄してウェットケーキを得る。次いで得られたウェットケーキを水300部と共に

30分攪拌後逕過して、少量の不溶解分を逕別する。攪拌下母液に塩化ナトリウム25部を添加して塩析を行い、1時間攪拌後、逕過、乾燥することにより本発明で使用する色素成分が赤味粉末として得られる。これをウェットケーキのままで、ウェットケーキに対して2.3倍重量のメタノール中で室温下1時間攪拌し、逕過、メタノール洗浄、乾燥して無機塩の極めて少ない前記式(1)の化合物24.3部( $\lambda_{\max}$ : 529nm(水溶液中))が明赤色結晶として得られる。

【0030】実施例1

(1) インク組成物の調製

下記表1に記載の組成の液体を調製し、0.45μmのメンブランフィルター(東洋濾紙(株)製)で逕過する事によりインクジェット用水性インク組成物を得る。このインク組成物は6カ月経過しても結晶の析出はなく、貯蔵安定性の良好なものである。

【0031】

(表1)

表1(組成)

式(1)の化合物(注)	4.5部
水	75.5部
N-メチルピロリジン-2-オン	5.0部
エチレングリコール	5.0部
グリセリン	5.0部
尿素	5.0部
計	100.0部

【0032】(注)モノスルホン酸体含量0.5%以下(HPLCで前記条件にて測定)

塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含量1重量%以下純水(イオン交換水)への溶解度は約100g/L(25℃)

【0033】(2) インクジェットプリント

インクジェットプリンター(商品名 ENCAD社NOVAJET III)を用いて、市販のコート紙(カラーイメージジェット用コート紙STX73A4(シャープ社製))にインクジェット記録を行った。

(3) 記録画像の色相、鮮明性:記録紙をCOMSEK-V測色システム(日本化薬社製)を用いて測色し、L<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>値を算出した。色相は(社団法人)日本印刷産業機械工業会(JNC)のJAPAN Colourの標準マゼンタのカラーサンプルとの比較、鮮明性は $C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ で評価した。

【0034】(4) 記録画像の耐光性試験

カーボンアークフェードメーター(スガ試験機(株)製)を用い、記録紙にカーボンアークを20時間照射した。照射前後の変化をJISブルースケールに準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて照射前後の色差を測定した。

(5) 記録画像の耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した



11

後取り出し風乾し、試験前後の変化をJIS変褪色グレースケールで判定するとともに、前記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

【0035】実施例1で調製した本発明の水性マゼンタ\*

(表2)

表2

	色相			鮮明性	耐光性	耐水性
	L*	a*	b*	(C*)	判定値(ΔE)	判定値(ΔE)
JNC標準マゼンタ	46.3	74.4	-4.4	74.5		
実施例1のインク組成物	47.7	73.1	-11.4	74.0	4級(8.3)	4級(10.2)

【0037】表2より、実施例1のインク組成物は、色相及び鮮明性が標準マゼンタに非常に近似しており、またコート紙での耐光性及び耐水性においても各試験前後の色差が小さく、非常に優れているといえる。また、実施例で使用する色素成分は、水に対する溶解度が100g/Lとインクジェット用の色素として非常に優れており、高濃度のインク組成物の作製が可能である。

【0038】実施例2

(1) インク組成物の調製

実施例1のインクにおいて、式(1)の化合物を3.8部、水を76.2部とした以外は、実施例1に準じてマゼンタインク組成物を調製した。比較例1として、特開昭57-195775記載の色素(M-2; C.I. (Color Index) Acid Red 82)を使用し、上記のインク組成物と光学濃度が合うように調整して比較対象用のマゼンタインク※

(表3)

表3

		赤色	マゼンタ	青色	黄色	シアン	緑色
a*値	実施例2	69.6	74.1	19.5	-1.4	-28.9	-47.8
	比較例1	63.8	71.1	11.2			
b*値	実施例2	44.3	-5.6	-52.5	78.6	-38.9	38.6
	比較例1	52.9	11.3	-48.6			
C*値	実施例2		74.3				
	比較例1		72.0				

【0040】表3より、本発明で使用するマゼンタはb\*値が-5.6で比較例1のマゼンタより-方向に16.9も寄っており、適度の青味を有する理想に近いマゼンタ色になっていることが判る。またシアンとの配合色である青色のb\*値も-52.5と青味がより強くなっている。表3のa\*b\*値を色度図上へプロットすると、本発明のマゼンタは比較例1のマゼンタよりa\*値が+でb\*値が-の領域で大きく広がっており、配合色としてこの部分の色相をより多く表現できることがわかる。また、鮮明性の指標となるC\*値をみても、本発明で使用するマゼンタの方が、高い数値となっており、鮮明性がより高いことがわかる。この結果より、実施例2のインク組成物を用いた場合の方が、鮮明性がより高く、また色出し範囲が明らかに広く、特にB(青色)、★50

12

\*インク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光性及び耐水性試験結果を表2に示す。

【0036】

※を作製した。

(2) インクジェットプリント

色出し範囲を測定するため、マゼンタインク組成物は上記の(1)のインク組成物を、黄色インク及びシアンインクは、プリンターに付属のインクを使用し、インクジェットプリンター(キャノン(株)製、商品名BJF-600)を用いて、市販のコート紙(カラーイメージジェット用コート紙STX73A4(シャープ社製))に単品色と配合色(赤色、青色)で印刷した。参考までに黄色、シアン及びその配合色(緑色)についても印刷した。

(3) 測色

実施例1(3)記載の方法に準じて、a\*、b\*、C\*値を算出した。結果を表3及び図1に示す。

【0039】

★M(マゼンタ色)で優位にあることが示されている。なお、比較例1について実施例1と同様に耐光性試験及び耐水性試験を行ったところ、耐光性は4級であったが、耐水性は3級となり、本発明で使用するマゼンタよりも耐水性でも劣っていた。

【0041】実施例3

(1) インク組成物の調製

下記のマゼンタ色素を用いる他は実施例1に準じて、インク組成物を調製した。

マゼンタ色素

M1: 本発明で使用するマゼンタ色素

M2: 市販のインクジェットプリンター用インク(アゾ系色素含有)シアン色素

C1: C. I. ダイレクト・ブルー86(銅フタロシア

ニン系色素)

C2: C. I. ダイレクト・ブルー199 (銅フタロシ  
アニン系色素)

C3: C. I. リアクティブ・ブルー71 (銅フタロシ  
アニン系色素)

【0042】(2) インクジェットプリント

実施例1に準じて行った。即ち、インクジェットプリン  
ター(商品名 ENCAD社NOVAJET III)を  
用いて、市販の普通紙(キャノン(株)製、PB PA  
PER)と色素受容層を有する光沢紙(キャノン(株) 10  
製、カラーBJフォトシートフィルム(CA-10

(表4)

表4

No.	普通紙	光沢紙
1-1	11.3	9.6
1-2	6.1	7
1-3	3.0	5.8
1-4	6.6	6.9
2-1	11.1	13.5
2-2	12.6	17.8
2-3	11.3	15.3
2-4	10.2	23.5

【0045】表4中、No. 1-1から1-4は本発明  
試料であり、No. 2-1から2-4は対照試料であ  
る。No. 1-1とNo. 2-1を対比すると、両者の  
耐光性試験前後の色差( $\Delta E$ )は、普通紙では同程度で  
ある。しかし、光沢紙の場合、対照試料は普通紙よりも  
色差が拡大しており、一方本発明の試料は普通紙よりも  
色差が小さくなっている。これらの事実、普通紙では  
本発明試料と対照試料は同程度の耐光性を有していること  
と、光沢紙の場合には対照試料は普通紙よりも耐光性が  
低下するのに対し本発明の試料は耐光性が向上すること  
を意味している。

【0046】また、マゼンタ色素単独と銅フタロシアニ  
ン系シアン色素との併用の結果を対比すると、対照試料  
(No. 2-1と2-2から2-4との対比)では普通  
紙でマゼンタ色素単独と色差が同程度か拡大しており、  
また光沢紙では単独より色差が大幅に拡大している。一  
方、本発明の試料(No. 1-1と1-2から1-4と  
の対比)では普通紙、光沢紙のいずれにおいても単独より  
色差が大幅に縮小している。これらの事実、金属フ  
タロシアニン系シアン色素との併用においては、対照試  
料は耐光性が同程度か低下するのに対し本発明の試料は  
耐光性が向上することを意味している。

【0047】

【発明の効果】本発明で使用するアントラピリドン化合  
物は非常に水溶解性に優れ、インク組成物製造工程での  
メンブランフィルター等の濾過材に対する濾過性が良好※

\*1))にマゼンタインク単独、及びシアンインクとマゼ  
ンタインクとを重ね打ちして、インクジェット記録を行  
った。

【0043】(3) 記録画像の耐光性試験

ワコム製促進型キセノン耐光試験機を用い、(2)で印  
刷した記録紙について48時間耐光試験を行った。

(4) 測色

耐光試験前後の記録画像の色相を測色機(GRETAG  
SPM50: GRETAG社製)を用いて測定し、色  
差( $\Delta E$ )を求めた。結果を表4に示した。

【0044】

備考

M1単独

M1とC1との重ね打ち

M1とC2との重ね打ち

M1とC3との重ね打ち

M2単独

M2とC1との重ね打ち

M2とC2との重ね打ち

M2とC3との重ね打ち

※という特徴を有する。又、このアントラピリドン化合物  
は生体に対する安全性も高い。更にこのアントラピリド  
ン化合物を使用した本発明のインク組成物は長期間保存  
後の結晶析出、物性変化(粘度や表面張力等の経時変  
化)、色変化等もなく、貯蔵安定性の良好なものであ  
る。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用  
のマゼンタインクとして使用した印刷物は耐光性及び耐  
水性に優れ、イエロー、シアン及びブラック染料と共に  
用いることで耐光性及び耐水性に優れたインクジェット  
記録が可能であり、情報記録紙、特にインク受容層を有  
する情報記録紙に対してその効果が顕著に現れる。ま  
た、金属フタロシアニン系シアン色素との併用により耐  
光性が向上する。更に印刷面は鮮明で理想に近いマゼン  
タ色であり、他のイエロー、シアンのインクと共に用い  
る事で、広い可視領域の色調を出し示す事ができる。  
従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用  
のマゼンタインクに非常に有用である。

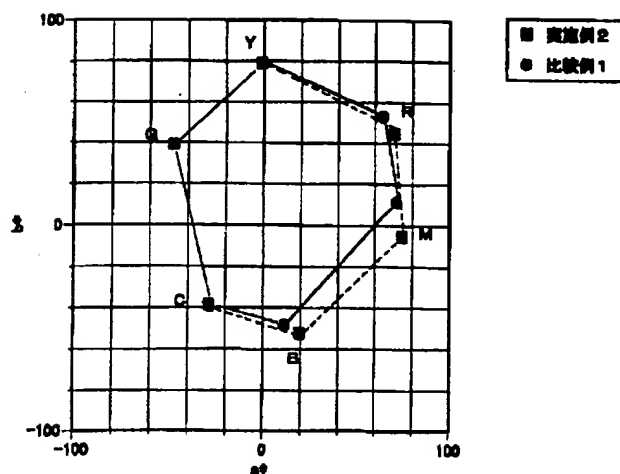
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は色素の色だし範囲を示す図である。

【符号の説明】

図1において、X軸はL\*a\*b\*表色系におけるa\*値  
を、又Y軸は同じくb\*値をそれぞれ示す。Yはイエロ  
ー、Rはレッド、Mはマゼンタ、Bはブルー、Cはシア  
ン、Gはグリーンを示す。又、実線は実施例2の染色物  
の色だし範囲であり、破線は比較例1の染色物の色だし  
範囲である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

)

C 0 9 B 67/44

C 0 7 D 221/18

// C 0 7 D 221/18

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA05 BA19 BA53 BA55 BA59

BA62

4C034 CJ07

4J039 BC06 BC39 BC55 BC60 BC61

BC69 BC74 BC77 BC79 BE02

BE12 CA03 CA06 EA15 EA35

EA38 EA44 FA02 GA24

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**